

# 遠翼励起法による，水銀と原子，または水銀と二原子分子との衝突準分子における光学遷移と非断熱遷移の研究

著者	黒澤 孝裕
号	41
学位授与番号	1608
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38542">http://hdl.handle.net/10097/38542</a>

氏名・（本籍）	くろ さわ たか ひろ 黒 澤 孝 裕
学位の種類	博士（理 学）
学位記番号	理博第1608号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学位論文題目	遠翼励起法による，水銀と原子，または水銀と二原子分子との衝突準分子における光学遷移と非断熱遷移の研究
論文審査委員	（主査）教授 佐藤 幸 紀 教授 三 上 直 彦，教授 藤 村 勇 一 助教授 上 田 潔

## 論 文 目 次

第1章 緒 言	
第2章 $N_2$ ，COとの衝突による $Hg(^3P_1) \rightarrow Hg(^3P_0)$ 微細構造間遷移	
第3章 水銀－希ガス，二原子分子系における衝突誘起双極子光吸収とその後の緩和過程	
第4章 結 語	

## 論 文 内 容 要 旨

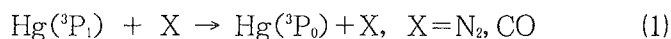
### 第1章 緒 言

衝突によって広がった原子共鳴線の裾野には，遠翼と呼ばれる連続スペクトル帯が広がっている。この遠翼スペクトル帯は他の原子あるいは分子との二体衝突の途中で過渡的に生成する衝突準分子の光学遷移に起因するものである。従ってこの遠翼スペクトルを解析することによって，原子とその衝突相手との相互作用ポテンシャルや衝突過程における遷移領域のダイナミクスに関する情報を得ることができる。

そこで本研究の目的として，衝突準分子を光励起し，初期生成物を検出する半衝突法である遠翼励起法を用いることによって，衝突の途中で起こる光学遷移や非断熱遷移の過渡領域に関する詳細な情報を得ることを目的とする。

本研究では次に挙げる二つの系を対象とした。

一つ目は励起水銀原子 $Hg(^3P_1)$ と $N_2$ ，COとが衝突して起こる，下に示すような微細構造間遷移過程である。これは本論文の第2章で扱う。



この過程に遠翼励起法を適用して，過程(1)の遷移領域の直接観測を試みる。得られた結果をもとに，二原子分子との衝突にともなう $Hg(^3P_1) \rightarrow Hg(^3P_0)$ 微細構造間遷移過程の動的機構について考察する。

二つ目は準安定励起水銀原子 $Hg(^3P_2)$ と希ガス原子あるいは二原子分子が衝突する過程である。これは本論文の第3章で扱う。この過程に遠翼励起法を適用することによって遷移領域の直接観測を試みる。得

られた結果をもとに、基底状態から三重項状態への光学遷移が衝突によってどのような影響をうけるか、また始状態が $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ のときと $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ のときとで、衝突によって起こる微細構造間遷移の機構がどのように異なるかを明らかにしたい。

## 第2章 $\text{N}_2$ , COとの衝突による $\text{Hg}(^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 微細構造間遷移

本章では励起水銀原子 $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ が $\text{N}_2$ , COと衝突することによって $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ へ微細構造間遷移する過程を対象とした。

本研究で用いた遠翼励起法は、二波長のレーザー光を用いたポンププローブ法である。実験の概略を図1に示す。水銀蒸気と $\text{N}_2$ , COによって満たされたヒートパイプセル中にポンプ光を入射し、 $\text{Hg}-\text{N}_2$ , CO衝突準分子の遠翼吸収帯(258.9nm~250.9nm)を掃引励起する。これによって、無限遠で $\text{Hg}(^3\text{P}_1)+\text{X}$ へと相関を持つA状態、B状態に励起された衝突対は弾性散乱して $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ を生成するか、あるいは非断熱遷移によってa状態を経由して $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ を生成する。生成した $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ あるいは $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ を、二次衝突が無視できる条件下でレーザー誘起蛍光法を用いて検出する。各々の生成量は観測される蛍光強度の比を用いて決定することができる。

観測された $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ あるいは $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 生成励起スペクトルの比をとって、各々の生成量の絶対比の励起波長依存性を決定した。結果を図2に示す。横軸はポンプ光と $\text{Hg}^3\text{P}_1-^1\text{S}_0$ 共鳴線とのエネルギー差 $\Delta$ を表しており、 $\Delta < 0$ の領域はA-X遷移、 $\Delta > 0$ の領域はB-X遷移に対応する。

これらの結果を用いて、A状態およびB状態からa状態への一回の衝突当たりの非断熱遷移確率を求めた。その結果 $\text{Hg}-\text{N}_2$ 衝突の場合、 $A \rightarrow a$ 遷移の確率は非常に小さく、( $P(A \rightarrow a | \text{N}_2) \sim 3.7 \times 10^{-5}$ )、光励起する核間距離には依存しない。一方 $B \rightarrow a$ 遷移の確率 $P(B \rightarrow a | \text{N}_2)$ は $P(A \rightarrow a | \text{N}_2)$ の約270倍となった。また $P(B \rightarrow a | \text{CO})$ は $P(B \rightarrow a | \text{N}_2)$ の約20倍となった。

$P(A \rightarrow a | \text{N}_2)$ の励起核間距離依存性についてフランク-コンドン因子を用いた考察を行った。その結果A状態に励起された準分子はA状態ポテンシャルの反発性の領域で直接a状態に遷移していること、遷移領域ではA状態ポテンシャルとa状態ポテンシャルとは非常に接近していることが分かった。

A状態とa状態とは電子波動関数の鏡映対称性が異なるため、原子-原子衝突の場合 $A \rightarrow a$ 遷移は非常に強い禁制である。これに対して原子-二原子分子衝突の場合、A状態とa状態とは三つの原子を含む平面が回転することによって誘起されるコリオリ結合によって直接結合する。一方B状態はa状態と同じ鏡映対称性を持っており、 $B \rightarrow a$ 遷移は原子-原子衝突においても許容である。また $B \rightarrow a$ 遷移と $A \rightarrow a$ 遷移両方に共通して、原子-二原子分子間の相互作用の異方性が大きくなると非断熱結合が強くなる。すなわち $P(B \rightarrow a | \text{CO}) = P(B \rightarrow a | \text{N}_2) \times 20$ という結果は、 $\text{Hg}-\text{CO}$ 間相互作用の異方性が $\text{Hg}-\text{N}_2$ 間のそれよりも遙かに大きいことを反映しているものと思われる。

## 第3章 水銀-希ガス, 二原子分子系における衝突誘起双極子光吸収とその後の緩和過程

$\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ は基底状態からの光学遷移が双極子禁制である。このため分光学的手法を用いることが困難で、これまであまり多くの研究例はなかった。 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ に衝突相手のY( $Y = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{N}_2, \text{CO}$ )が接近すると縮重が解けてb, c, dの三つの状態に分裂する。それぞれの電子状態は電子の全角運動量jの衝突軸方向への射影成分 $\Omega$ によって区別され、b状態は $\Omega = 0^-$ , c状態は $\Omega = 1$ , d状態は $\Omega = 2$ である。これらの状態のうちc状態はYが接近するにつれてその電子波動関数に $\text{Hg}(^3\text{P}_1)_{\Omega=1}$ ,  $\text{Hg}(^1\text{P}_1)_{\Omega=1}$ 成分が混合してくる。そのため基底状態からの光学遷移が許容になる。

そこで本章ではc-X光学遷移の双極子モーメントの核間距離依存性と関連するポテンシャル曲線の決定、及び準分子状態cから始まる半衝突過程に関する知見を得ることを目的とした。

実験は第2章と同様の遠翼励起法を用いた。まずポンプ光で $\text{Hg}(^3\text{P}_2)-^1\text{S}_0$ 禁制遷移線近傍の衝突誘起双極子吸収帯(227nm~220nm)を掃引励起し、準分子を $c$ 状態に励起する。その後弾性散乱を経て生成する $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 、および非弾性散乱を経て生成する $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ 、 $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ を二次衝突が起こる前にレーザー誘起蛍光法で検出する。

水銀-希ガス系の実験結果を図3に示す。横軸は $\text{Hg}(^3\text{P}_2)-^1\text{S}_0$ 禁制遷移線とポンプ光とのエネルギーのずれを $\text{cm}^{-1}$ 単位で表している。図4の $\Delta > 0 \text{ cm}^{-1}$ に現れた幅広のバンドが衝突によって誘起された双極子吸収帯に相当する。また水銀-希ガス系では $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ のみが観測され、 $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ および $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ は観測されなかった。すなわち $c$ 状態に励起された準分子は全て弾性散乱して $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ を生成していると言える。従って観測された $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 生成励起スペクトルは $\text{Hg}-\text{X}$ 全吸収断面積に比例する。そこで観測されたスペクトルをシミュレーションすることによって、関連するポテンシャル曲線の形状を決定した。

観測されたスペクトルのみから $c$ 状態の断熱ポテンシャル曲線 $V_c(R)$ と $c-X$ 遷移双極子モーメントの核間距離依存性 $d(R)$ を求めることはできない。そこで既知のA, B状態の断熱ポテンシャル曲線から $d(R)$ と $V_c(R)$ を計算する手法として、Hund's case(c) $\rightleftharpoons$ (a)間の変換をもとにして導出した半経験的手法を開発した。この半経験的方法を用いて、実験的に得られているA, B状態ポテンシャル $V_a(R)$ 、 $V_b(R)$ から、 $V_c(R)$ と $d(R)$ を求めた。得られた $V_c(R)$ と $d(R)$ から古典論に基づいた準定常理論によって吸収断面積を求めた。観測されたスペクトルと計算で得られた吸収断面積が一致するように、入力データである $V_a(R)$ 、 $V_b(R)$ を調節した。シミュレーションの結果得られた $\text{Hg}-\text{Ar}$ 、 $\text{Hg}-\text{Kr}$ 系のポテンシャルパラメータを表1, 表2にそれぞれ示す。

本章で扱った系は基底状態からの遷移双極子モーメントが核間距離に大きく依存することが特徴として挙げられる。シミュレーションから得られた $c-X$ 遷移双極子モーメントの核間距離依存性を図4に示す。 $\text{Hg}-\text{Ar}$ 、 $\text{Hg}-\text{Kr}$ 系ともディップが見られた。そこで $c-X$ 遷移の $d(R)$ の解析解を摂動を用いた近似法を用いて導出することによって、 $d(R)$ にディップが現れる理由について考察した。 $d(R)$ の解析解はスピン-軌道相互作用を無視したときのポテンシャルエネルギー $H_\Sigma$ と $H_\Pi$ の差に比例する。従って図5に見られるディップは $H_\Sigma-H_\Pi=0$ に対応している。つまり $H_\Sigma-H_\Pi$ は透熱基底の交わり具合の尺度として捉えることができる。

水銀-二原子分子系では $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 、 $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ の生成が観測された。そこで $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ と $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ の生成量の絶対比を求め、一回衝突当たりの $c \rightarrow B$ 非断熱遷移確率の励起波長依存性を決定した。これを図5に示す。横軸は $\text{Hg}(^3\text{P}_2)-^1\text{S}_0$ 禁制遷移線とポンプ光とのエネルギーのずれを $\text{cm}^{-1}$ 単位で表している。 $\Delta < 300 \text{ cm}^{-1}$ に見られる構造は不純物(NO)によるものである。 $\Delta > 300 \text{ cm}^{-1}$ の領域で一定値を取り、その値は $\text{Hg}-\text{N}_2$ 系の場合0.18、 $\text{Hg}-\text{CO}$ 系の場合0.30であった。

今得られた $c \rightarrow B$ 遷移確率と第2章で得られた $B \rightarrow a$ 遷移確率をまとめて表3に示す。また衝突相手が希ガス原子の場合は $c \rightarrow B$ 遷移 $B \rightarrow a$ 遷移とも起きないのに対して衝突相手が二原子分子の場合は両遷移とも起きる。衝突相手が原子から二原子分子に変わった際に増える自由度としては、二原子分子の振動と回転が挙げられる。第2章で扱った $B \rightarrow a$ 遷移では分子の回転及び異方性が重要な役割を果たしていた。

本章で得られた $c \rightarrow B$ 非断熱遷移確率の結果を、第2章で決定した $B \rightarrow a$ 非断熱遷移確率と比較した。その結果 $\text{Hg}-\text{CO}$ 系では非断熱遷移確率は1.8倍とあまり変化しないのに対して $\text{Hg}-\text{N}_2$ 系では $c \rightarrow B$ 遷移確率は $B \rightarrow a$ 遷移確率の約20倍になった。 $\text{Hg}-\text{N}_2$ 系では $\text{Hg}(^3\text{P}_2) \rightarrow \text{Hg}(^3\text{P}_1)$ 遷移が起きる際の余剰エネルギーが $\text{N}_2(v=0) \rightarrow (v=2)$ 励起エネルギーとほぼ等しいため、近共鳴効果によって非断熱遷移確率が大きく増加したと考えられる。一方 $\text{Hg}-\text{CO}$ 系では $\text{Hg}(^3\text{P}_2) \rightarrow \text{Hg}(^3\text{P}_1)$ 遷移が起きる際の余剰エネルギーと $\text{CO}(v=0) \rightarrow (v=2)$ 励起エネルギーが異なり、振動励起だけでは近共鳴効果によって非断熱遷移確率が増大することは期待できない。 $\text{Hg}-\text{CO}$ 系ではCO分子の配向によってポテンシャル曲線が大きく変化するため、振動励起だけでなくCO分子の回転励起も伴う近共鳴 $E \rightarrow V$ , R機構が重要であろうと考えられる。

## 第4章 結 語

本研究では、水銀－希ガスおよび水銀－二原子分子系において、衝突過程が光学遷移や非断熱遷移に与える影響を実験および理論の両面から研究を行った。

実験的には、衝突準分子を原子共鳴線の遠翼領域において光励起し、初期生成物を検出する遠翼励起法を開発した。この手法によって衝突準分子の遷移双極子モーメントおよびポテンシャル曲線に関する情報とともに、準分子の電子状態を特定した上での衝突遷移領域ダイナミクスに関する情報を得ることができた。

第2章および第3章の結果から、衝突相手が原子の場合内部自由度が少ないために、非断熱遷移過程は電子状態の選択則を満たしていても非常に起こりにくい。一方衝突相手が二原子分子の場合はコリオリ結合や分子の異方性によって電子状態間の結合が増加するだけでなく、分子の内部自由度による共鳴効果も非断熱遷移において重要な役割を果たしていると考えられる。

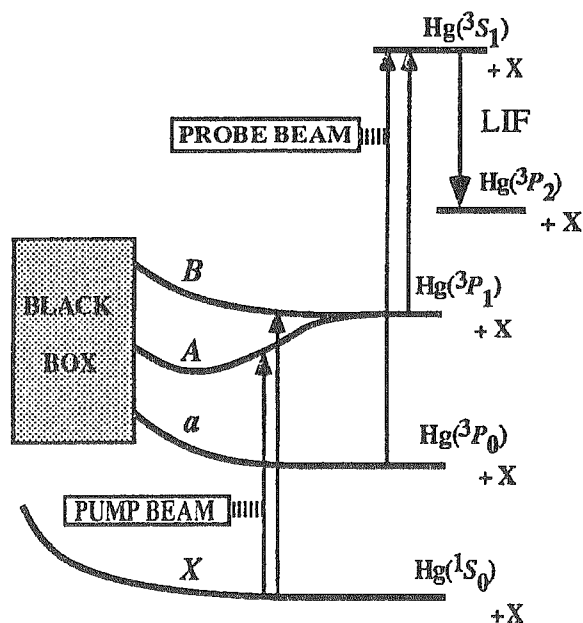


図1 実験原理

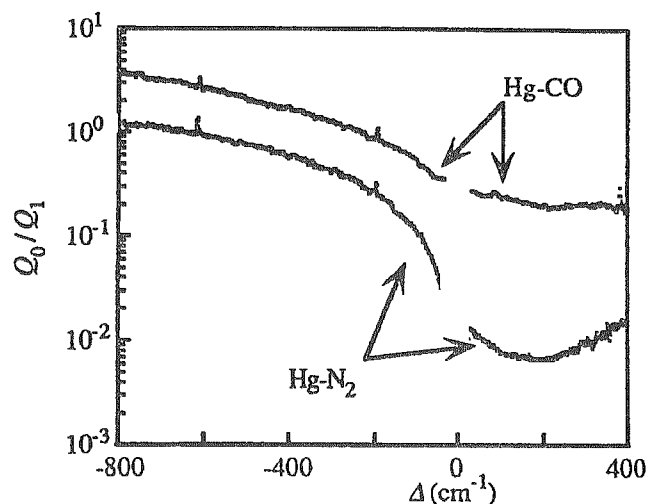


図2.  $\text{Hg}(^3P_0)$ の生成量 $Q_0$ と $\text{Hg}(^3P_1)$ の生成量 $Q_1$ との絶対比の励起エネルギー依存性。横軸はポンプ光と $\text{Hg } ^3P_1-^1S_0$ 遷移とのエネルギー差。

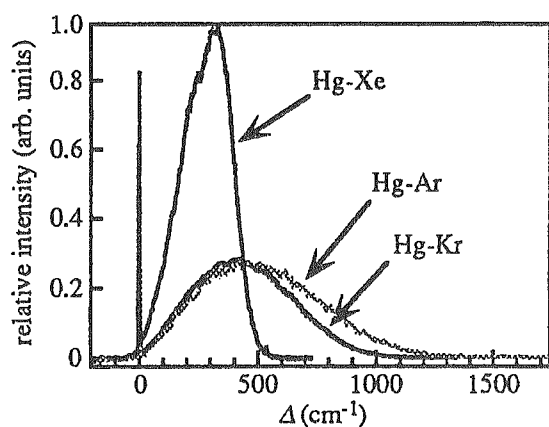


図3. Hg-希ガス系における $\text{Hg}(^3P_2)$ 生成励起スペクトル。横軸はポンプ光と $\text{Hg } ^3P_2-^1S_0$ 遷移とのエネルギー差。

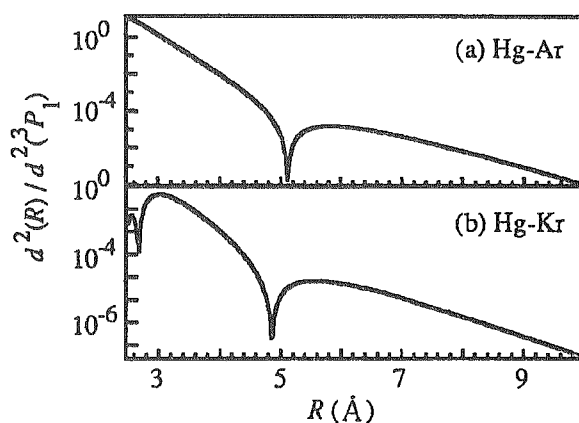


図4.  $c \leftarrow X$ 遷移の遷移双極子モーメントの核間距離依存性

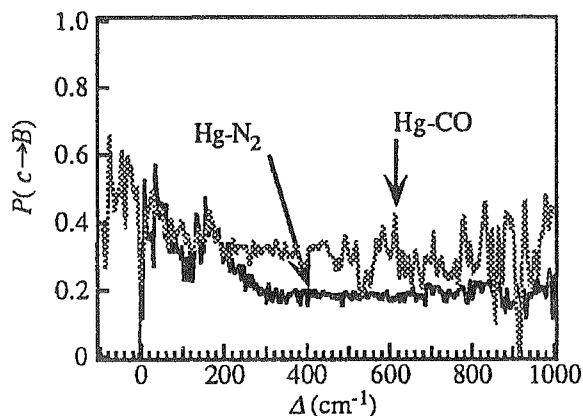


図5.  $c \rightarrow B$ 遷移確率の励起波長依存性。横軸はポンプ光と $\text{Hg } ^3P_2-^1S_0$ 遷移とのエネルギー差。

表1. Hg-Ar系のポテンシャルパラメータ

	$R_e / \text{\AA}$	$D_e / \text{cm}^{-1}$	$\beta_1 / \text{cm}^{-1}$	$\beta_2 / \beta_1$	$b_1$	$b_2 / \text{\AA}$	$b_3 / \text{\AA}$
X	4.01	142	1.39	2.00	0		
A	3.33	389	1.46	2.10	0		
B	4.61	63	1.01	2.29	0.44	2.71	1.04
c	4.70	61.1	1.03	2.47	0.40	1.93	0.699

シミュレーションには以下に示す，内側の反発領域を修正した拡張Morse関数を使用した。

$$V(R) = \frac{\beta_1}{\beta_2 - \beta_1} D_e [\exp(-\beta_2(R - R_e)) - \frac{\beta_2}{\beta_1} \exp(-\beta_1(R - R_e))] \cdot f(R),$$

$$f(R) = 1 - b_1 \exp \left[ - \left( \frac{R - b_2}{b_3} \right)^2 \right]$$

表2. Hg-Kr系のポテンシャルパラメータ

	$R_e / \text{\AA}$	$D_e / \text{cm}^{-1}$	$\beta_1 / \text{cm}^{-1}$	$\beta_2 / \beta_1$
X	4.07	178	1.30	2.33
A	3.35	628.7	1.52	2.00
B	4.58	104.8	1.02	2.05
c	4.63	103.3	1.24	1.81

シミュレーションには拡張Morse関数を用いた。

表3. Hg-N<sub>2</sub>, CO系の非断熱遷移確率

	$\tilde{c} \rightarrow \tilde{B}$ 遷移確率	$\tilde{B} \rightarrow \tilde{a}$ 遷移確率
Hg-N <sub>2</sub>	0.18	0.007~0.02
Hg-CO	0.30	0.1~0.2

## 論文審査の結果の要旨

原子分子が衝突反応の途上に經由する遷移状態を知る分光法、即ち「遷移状態分光法」を開発することは、反応ダイナミクス研究における主要な課題の一つである。黒澤孝裕提出の論文は、衝突で広がった原子共鳴線の遠翼吸収帯を光励起する独自の遷移状態分光法を開発し、これを三重項励起水銀の微細構造間遷移過程における遷移状態と遷移ダイナミクスの解明に適用した結果を述べたものである。

当論文は4章から構成され、第1章緒言に続く第2章においては、スピン三重項状態で全軌道角運動量が $j=1$ の状態にある水銀原子が、二原子分子との衝突によって $j=0$ の状態へ遷移する過程を取り上げ、この過程の途上に經由する二つの励起状態を遠翼励起法によって観測し、非断熱遷移の確率が經由する準分子状態に依って大きく変わることを観測し、それぞれの経路における単位衝突当たりの遷移確率を決定した。特に窒素分子との衝突では、衝突最近接の近傍で対称性を破る非断熱遷移がコリオリ結合によって起こることを明らかにした。第3章においては、三重項励起水銀の $j=2$ から $j=1$ への衝突遷移過程を取り上げた。この過程で經由する準分子状態 $c$ は衝突対の間の距離が大きいときには光学禁制励起状態であるが、衝突対が接近すると、基底状態からの双極子遷移モーメントが誘起される。著者は遠翼励起法によって $c$ 状態への光吸収を観測し、その解析から遷移モーメント曲線及び関連状態のポテンシャル曲線を決定した。また、希ガスとの衝突では、 $c$ 状態上での弾性散乱が支配的であるのに対して、二原子分子との衝突では $B$ 状態への非断熱によって $j=2$ から $j=1$ への微細構造間遷移が著しく促進されることを初めて観測した。第4章は結語である。

以上、黒澤孝裕提出の論文は、分子分光学と分子ダイナミクスの分野に基本的に重要な情報をもたらしており、これは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、黒澤孝裕提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。